

Air dan air limbah – Bagian 73: Cara uji Kebutuhan Oksigen Kimiawi (*Chemical Oxygen Demand/COD*) dengan refluks tertutup secara titrimetri



© BSN 2009

Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang menyalin atau menggandakan sebagian atau seluruh isi dokumen ini dengan cara dan dalam bentuk apapun dan dilarang mendistribusikan dokumen ini baik secara elektronik maupun tercetak tanpa izin tertulis dari BSN

BSN
Gd. Mangala Wanabakti
Blok IV, Lt. 3,4,7,10.
Telp. +6221-5747043
Fax. +6221-5747045
Email: dokinfo@bsn.go.id
www.bsn.go.id

Diterbitkan di Jakarta

Daftar isi

Daftar isi i

Prakata..... ii

1 Ruang lingkup..... 1

2 Istilah dan definisi..... 1

3 Cara uji..... 1

4 Pengendalian mutu..... 4

5 Presisi dan bias..... 5

Lampiran A (normatif) Pelaporan..... 6

Bibliografi..... 7



Prakata

Standar Nasional Indonesia (SNI) *Air dan air limbah – Bagian 73: Cara uji Kebutuhan Oksigen Kimiawi (Chemical Oxygen Demand/COD) dengan refluks tertutup secara titrimetri*. Penyusunan SNI ini menggunakan referensi dari metode standar internasional yaitu *Standard Methods for the Examination Of Water and Wastewater* 21 th Edition, editor L.S.Clesceri, A.E.Greenberg, A.D.Eaton, APHA, AWWA and WPCF, Washington DC, 2005, Methods 5220 C (*Closed Reflux, Titrimetric Methods*). SNI ini telah melalui uji coba di laboratorium pengujian dalam rangka verifikasi metode serta di konsensuskan oleh Subpanitia Teknis 13-03-S1 *Kualitas Air* dari Panitia Teknis 13-03, *Kualitas Lingkungan dan Manajemen Lingkungan* dengan para pihak terkait.

SNI ini telah disepakati dan disetujui dalam rapat konsensus dengan peserta rapat yang mewakili produsen, konsumen, ilmuwan, instansi teknis dan pemerintah terkait pada tanggal 30 Oktober 2008 di Serpong, Tangerang – Banten dan telah melalui jajak pendapat pada tanggal 18 Maret 2009 sampai dengan 18 Juni 2009, dengan hasil akhir RASNI.



Air dan air limbah – Bagian 73: Cara uji Kebutuhan Oksigen Kimiawi (*Chemical Oxygen Demand/COD*) dengan refluks tertutup secara titrimetri

1 Ruang lingkup

Metode ini digunakan untuk pengujian kebutuhan oksigen kimiawi (COD) dalam air dan air limbah dengan reduksi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ secara titrimetri pada kisaran nilai COD 40 mg/L sampai dengan 400 mg/L.

Metode ini digunakan untuk contoh uji dengan kadar klorida kurang dari 2000 mg/L.

2 Istilah dan definisi

2.1

blind sample

larutan dengan kadar analit tertentu yang diperlakukan seperti contoh uji

2.2

Chemical Oxygen Demand (COD)

jumlah oksidan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang bereaksi dengan contoh uji dan dinyatakan sebagai mg O_2 untuk tiap 1000 mL contoh uji

2.3

larutan induk

larutan baku kimia yang dibuat dengan kadar tinggi dan akan digunakan untuk membuat larutan baku dengan kadar yang lebih rendah

2.4

larutan baku

larutan induk yang diencerkan dengan air suling bebas organik sampai kadar tertentu

2.5

larutan blanko atau air bebas organik

air suling yang tidak mengandung senyawa organik atau mengandung senyawa organik dengan kadar lebih rendah dari batas deteksi atau perlakuannya sama dengan contoh uji

2.6

spike matrix

contoh uji yang diperkaya dengan larutan baku dengan kadar tertentu

3 Cara uji

3.1 Prinsip

Senyawa organik dan anorganik, terutama organik, dalam contoh uji dioksidasi oleh $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dalam refluks tertutup selama 2 jam menghasilkan Cr^{3+} . Kelebihan kalium dikromat yang tidak tereduksi, dititrasi dengan larutan Ferro Ammonium Sulfat (FAS) menggunakan indikator ferroin. Jumlah oksidan yang dibutuhkan dinyatakan dalam ekuivalen oksigen (O_2 mg/L).

3.2 Bahan

- a) air bebas organik;
- b) larutan pereaksi asam sulfat;
Larutkan 10,12 g serbuk atau kristal Ag_2SO_4 ke dalam 1000 mL H_2SO_4 pekat. Aduk hingga larut.

CATATAN Proses pelarutan Ag_2SO_4 dalam asam sulfat dibutuhkan waktu pengadukan selama 2 (dua) hari, sehingga digunakan *magnetic stirrer* untuk mempercepat melarutnya pereaksi.

- c) larutan baku kalium dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,01667 M ($\approx 0,1$ N) (*digestion solution*);
Larutkan 4,903 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ yang telah dikeringkan pada suhu 150°C selama 2 jam ke dalam 500 mL air bebas organik. Tambahkan 167 mL H_2SO_4 pekat dan 33,3 g HgSO_4 . Larutkan dan dinginkan pada suhu ruang dan encerkan sampai 1000 mL.

CATATAN Larutan baku kalium dikromat ini dapat menggunakan larutan siap pakai.

- d) larutan indikator ferroin;
Larutkan 1,485 g 1,10-phenanthroline monohidrat dan 695 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dalam air bebas organik dan encerkan sampai 100 mL.

CATATAN Larutan indikator ini dapat menggunakan larutan siap pakai.

- e) larutan baku Ferro Ammonium Sulfat (FAS) 0,05 M;
Larutkan 19,6 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dalam 300 mL air bebas organik, tambahkan 20 mL H_2SO_4 pekat, dinginkan dan tepatkan sampai 1000 mL.

- f) asam sulfamat ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$);
Digunakan jika ada gangguan nitrit. Tambahkan 10 mg asam sulfamat untuk setiap mg $\text{NO}_2\text{-N}$ yang ada dalam contoh uji.

- g) larutan baku Kalium Hidrogen Ftalat ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$, KHP) $\approx \text{COD } 500 \text{ mg O}_2/\text{L}$
Gerus perlahan KHP, lalu keringkan sampai berat konstan pada suhu 110°C . Larutkan 425 mg KHP ke dalam air bebas organik dan tepatkan sampai 1000 mL. Larutan ini stabil bila disimpan dalam kondisi dingin pada temperatur $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ dan dapat digunakan sampai 1 minggu selama tidak ada pertumbuhan mikroba. Sebaiknya larutan ini dipersiapkan setiap 1 minggu.

CATATAN 1 Larutan baku Kalium Hidrogen Ftalat digunakan sebagai pengendalian mutu kinerja pengukuran.

CATATAN 2 Larutan baku KHP dapat menggunakan larutan siap pakai.

3.3 Peralatan

- a) *digestion vessel*, lebih baik gunakan kultur tabung borosilikat dengan ukuran 16 mm x 100 mm; 20 mm x 150 mm atau 25 mm x 150 mm bertutup ulir. Atau alternatif lain, gunakan ampul borosilikat dengan kapasitas 10 mL (diameter 19 mm sampai dengan 20 mm);
- b) pemanas dengan lubang-lubang penyangga tabung (*heating block*);

CATATAN Jangan menggunakan oven.

- c) mikroburet;
- d) labu ukur 100,0 mL dan 1000,0 mL;

- e) pipet volumetrik 5,0 mL; 10 mL dan 25,0 mL;
- f) pipet ukur 5 mL; 10 mL dan 25 mL;
- g) *Erlenmeyer*;
- h) gelas piala;
- i) *magnetic stirrer*; dan
- j) timbangan analitik dengan ketelitian 0,1 mg.

3.4 Persiapan dan pengawetan contoh uji

3.4.1 Persiapan contoh uji

- a) homogenkan contoh uji;

CATATAN Contoh uji dihaluskan dengan blender bila mengandung padatan tersuspensi.

- b) cuci *digestion vessel* dan tutupnya dengan H_2SO_4 20% sebelum digunakan;

3.4.2 Pengawetan contoh uji

Bila contoh uji tidak dapat segera diuji, maka contoh uji diawetkan dengan menambahkan H_2SO_4 pekat sampai pH lebih kecil dari 2 dan disimpan dalam pendingin pada temperatur $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ dengan waktu simpan maksimum yang direkomendasikan 7 hari.

3.5 Persiapan pengujian

Lakukan standarisasi larutan baku FAS dengan larutan baku kalium dikromat setiap melakukan pengujian dengan cara sebagai berikut:

Pipet 5,0 mL *digestion solution* ke dalam erlenmeyer, tambahkan air bebas organik sejumlah contoh uji dan dinginkan pada suhu ruang. Tambahkan 1 tetes - 2 tetes indikator ferroin dan titrasi dengan larutan titrasi FAS. Hitung kembali molaritas larutan.

Molaritas larutan FAS =

$$\frac{\text{Volume } 0,1\text{N larutan } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ mL}}{\text{Volume FAS yang digunakan (mL)}} \times \text{normalitas } \text{digestion solution} \quad (1)$$

3.6 Prosedur

- a) pipet volume contoh uji dan tambahkan *digestion solution* dan tambahkan larutan pereaksi asam sulfat ke dalam tabung atau ampul, seperti yang dinyatakan dalam Tabel 1 berikut:

Tabel 1 – Contoh uji dan larutan pereaksi untuk bermacam-macam *Digestion vessel*

<i>Digestion vessel</i>	Contoh uji (mL)	<i>Digestion solution</i> (mL)	Larutan pereaksi asam sulfat (mL)	Total volume (mL)
Tabung kultur				
16 x 100 mm	2,50	1,50	3,5	7,5
20 x 150 mm	5,00	3,00	7,0	15,0
25 x 150 mm	10,00	6,00	14,0	30,0
Standar Ampul:				
10 mL	2,50	1,50	3,5	7,5

- b) tutup tabung dan kocok perlahan sampai homogen;
- c) letakkan tabung pada pemanas yang telah dipanaskan pada suhu 150 °C, lakukan *digestion* selama 2 jam;

CATATAN Selalu gunakan alat pelindung diri yang sesuai dan lakukan di ruang asam.

- d) dinginkan perlahan-lahan contoh uji yang sudah direfluks sampai suhu ruang. Saat pendinginan sesekali tutup contoh uji dibuka untuk mencegah adanya tekanan gas;
- e) pindahkan secara kuantitatif contoh uji dari *tube* atau ampul ke dalam *Erlenmeyer* untuk titrasi;
- f) tambahkan indikator ferroin 0,05 mL - 0,1 mL atau 1 - 2 tetes dan aduk dengan pengaduk magnetik sambil dititrasi dengan larutan baku FAS 0,05 M sampai terjadi perubahan warna yang jelas dari hijau-biru menjadi coklat-kemerahan, catat volume larutan FAS yang digunakan;
- g) lakukan langkah 3.6 a) sampai dengan 3.6 f) terhadap air bebas organik sebagai blanko. Catat volume larutan FAS yang digunakan.

3.7 Perhitungan

Nilai COD sebagai mg/L O₂:

$$\text{COD (mg O}_2\text{/L)} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{mL contoh uji}} \quad (2)$$

Keterangan:

- A adalah volume larutan FAS yang dibutuhkan untuk blanko, dinyatakan dalam mililiter (mL);
- B adalah volume larutan FAS yang dibutuhkan untuk contoh uji, dinyatakan dalam mililiter (mL);
- M adalah molaritas larutan FAS;
- 8000 adalah berat miliequivalent oksigen x 1000 mL/L.

4 Pengendalian mutu

- a) Gunakan bahan kimia pro analisa (pa).
- b) Gunakan alat gelas bebas kontaminasi.
- c) Gunakan alat ukur yang terkalibrasi.
- d) Gunakan air suling bebas organik untuk pembuatan blanko dan larutan kerja.
- e) Dikerjakan oleh analis yang kompeten.
- f) Lakukan analisis blanko dengan frekuensi 5% - 10% per *batch* (satu seri pengukuran) atau minimal 1 kali untuk jumlah contoh uji kurang dari 10 sebagai kontrol kontaminasi.
- g) Lakukan analisis duplo dengan frekuensi 5% - 10% per satu seri pengukuran atau minimal 1 kali untuk jumlah contoh uji kurang dari 10 sebagai kontrol ketelitian analisis. Jika Perbedaan Persen Relatif (*Relative Percent Difference*, RPD) lebih besar atau sama dengan 10%, maka dilakukan pengukuran selanjutnya untuk mendapatkan RPD kurang dari 10%.

Persen RPD

$$\% \text{ RPD} = \left| \frac{\text{hasil pengukuran} - \text{duplikat pengukuran}}{(\text{hasil pengukuran} + \text{duplikat pengukuran})/2} \right| \times 100\% \quad (3)$$

- h) Lakukan kontrol akurasi dengan larutan baku KHP dengan frekuensi 5% - 10% per *batch* atau minimal 1 kali untuk 1 *batch*. Kisaran persen temu balik adalah 85% - 115%.

Persen temu balik (% *recovery*, %R)

$$\%R = \left(\frac{A}{B} \right) \times 100\% \quad (4)$$

Keterangan:

A adalah hasil pengukuran larutan baku KHP, dinyatakan dalam miligram per liter (mg/L);

B adalah kadar larutan baku KHP hasil penimbangan (*target value*), dinyatakan dalam miligram per liter (mg/L).

5 Presisi dan bias

Standar ini telah melalui uji banding metode dengan peserta 10 laboratorium pada kadar 194 mg COD/L tanpa klorida dengan tingkat presisi (%RSD) 4,4% dan akurasi (bias metode) 1,8%, sedangkan pada kadar 48,6 mg COD/L tanpa klorida dengan peserta 11 laboratorium menghasilkan tingkat presisi (%RSD) 10,52% dan akurasi (bias metode) 5,5%.



Lampiran A
(normatif)
Pelaporan

Catat pada buku kerja hal-hal sebagai berikut:

- 1) Parameter yang dianalisis.
- 2) Nama analis.
- 3) Tanggal analisis.
- 4) Rekaman hasil pengukuran duplo, triplo dan seterusnya.
- 5) Nomor contoh uji.
- 6) Tanggal penerimaan contoh uji.
- 7) Rekaman hasil perhitungan.
- 8) Hasil pengukuran persen bias.
- 9) Kadar kebutuhan oksigen kimiawi (COD) dalam contoh uji.



Bibliografi

Lenore S.Clesceri et al., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21st Edition*, 2005, Methods 5220 C (Closed Reflux, Titrimetric Method).













BADAN STANDARDISASI NASIONAL - BSN
Gedung Manggala Wanabakti Blok IV Lt. 3-4
Jl. Jend. Gatot Subroto, Senayan Jakarta 10270
Telp: 021- 574 7043; Faks: 021- 5747045; e-mail : bsn@bsn.go.id